

ФАНО РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

по результатам подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

Тема: Синтез и реакционная способность замещенных производных клозо-
декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера

ФИО Кубасов Алексей Сергеевич

Направление подготовки: *04.06.01 Химические науки*

Профиль (направленность): *02.00.01 Неорганическая химия*

Аспирант _____ /Кубасов А.С. /
подпись

Научный руководитель _____ /Жижин К.Ю. /
подпись

Зав.НОЦ-зав.аспирантурой _____ /Терехова А.Н. /
подпись

Москва
2018 г.

Общая характеристика работы

Ключевое звено современной химии бора - класс высших полиэдрических бороводородных соединений, имеющих уникальную молекулярную архитектуру и свойства. Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=6-12$) и их гетероаналоги – карбораны, азабораны, обширный класс металлоборанов, а так же фуллерены, являются примерами «неметаллических» кластеров. Факт существования указанных систем и их физико-химические свойства во многом определяются пространственно-ароматическим характером химической связи в подобных соединениях¹. Для большинства соединений этого класса характерны такие свойства, как высокая термостойкость и кинетическая стабильность остовой борной системы, пониженная токсичность и ярко выраженная тенденция к реакциям замещения, отличающие их от большинства гидридных соединений бора^{2,3}.

Применение бороводородных анионов и их производных в настоящее время не ограничивается получением термо-⁴ и нейтронозащитных покрытий⁵ и ¹⁰B-нейтронозахватной терапией (БНЗТ, BNCT) злокачественных опухолей². Бурное развитие в области химии бороводородов позволило создавать на их основе фотолюминесцентные системы, в которых люминесцентные свойства можно изменять в зависимости от типа заместителя и их взаимного расположения⁶. Соли анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с органическими катионами используются для создания мембран для полимерных электродов и ионных жидкостей⁶. В медицине производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ нашли свое применение для биологического транспорта изотопов при проведении радиотерапии, для липосомной доставки, а

¹ Кузнецов Н.Т. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры / Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев. — М. : Наука, 2009. — 486 с;

² Hawthorne M. F. The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer / M. F. Hawthorne // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1993. — V. 32. P. 950-955;

³ Kuznetsov N.T. Reactivity of Polyhedral Cluster Anions B_nH_n ($n = 10, 12$) as Spatial Aromatic Systems / N.T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* — 2002. — V. 47. — P. 68-104;

⁴ Lipscomb W.N. Boron hydrides. New York: W.H.Benjamin Inc., 1963. 275 p;

⁵ Plesek J. Potential applications of the boron cluster compounds / J. Plesek // *Chem. Rev.* — 1992. — V. 92. — P. 269-278;

не так давно обнаруженная способность производных *клозо*-боратов к ингибированию протеазы ВИЧ послужила толчком к конструированию веществ с активностью против вируса иммунодефицита человека⁶.

В последнее время исследования в химии кластерных соединений бора направлены на разработку методов конструирования производных с различными органическими и металлоорганическими фрагментами⁷. Наибольшие успехи в этой области связаны с использованием в качестве молекулярных платформ таких функциональных производных, как *клозо*-декаборатный⁸ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатный⁹ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионы.

При этом анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ имеет ряд существенных отличий от аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, так как в отличие от последнего имеет два типа атомов бора с координационными числами 5 (апикальные вершины) и 6 (атомы бора экваториального пояса), благодаря чему образование позиционных изомеров в реакциях замещения наблюдается уже на первых стадиях реакций.

За десятилетия изучения *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с момента его открытия были получены разнообразные производные с экзо-полиэдрическими функциональными группами, такими как -ОН, -ОСОР, -OR₂, -Hal, -N₃, -СООН, -NO₂, -NH₃, и другими⁸. При этом серосодержащие производные *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n=6-12), а в частности, *клозо*-декаборатного, всегда имели для исследователей в данной области особое значение. Прежде всего это связано с тем, что натриевая соль сульфанил-*клозо*-

⁶ Narayan S.H. Boron Science: New Technologies and Applications / S.H. Narayan — Boca Raton: CRC Press, 2012. — 850 p;

⁷ Zhizhin K.Yu. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents / K.Yu. Zhizhin, A.P. Zhdanov, and N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. — 2010. — V. 55. — P. 2089;

⁸ Sivaev I. B. Fifty years of the closo-decaborate anion chemistry / I. B. Sivaev, A. V. Prikaznov, D. Naoufal // Collect. Czech. Chem. Commun. — 2010. — V. 75. — P. 1149;

⁹ Sivaev I.B. Chemistry of closo-Dodecaborate Anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: A Review / I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, S. Sjöberg // Collect. Czech. Chem. Commun. — 2002. — V. 67. — P. 679.

додекаборатного аниона $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]$ (BSH) успешно используется в клинической практике лечения злокачественных опухолей головного мозга^{10,11}.

В тоже время описанные ранее в литературе методы получения серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона отличаются малой селективностью и не позволяют получать с хорошими выходами сульфанил-*клозо*-декаборатный анион $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$. Таким образом, **целью данной работы** стала разработка методов синтеза серосодержащих *клозо*-декаборатов: сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ и его тиоалкилированных и тиоацилированных производных.

Для достижения основной цели работы было необходимо решить ряд **задач**:

-изучение взаимодействия анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{-}$ с различными классами серосодержащих соединений, в частности, с тиоэфирами, тиомочевинами и тиоамидами;

-разработка методов получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона;

-изучение реакционной способности аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$, в частности, реакций с ангидридами карбоновых кислот и алкилгалогенидами.

-исследование стабильности сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;

-определение состава, строения и физико-химических (спектральных) свойств полученных соединений.

Научная новизна работы. В результате работы были разработаны методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрической связью бор-сера.

¹⁰ Barth R.F. Current status of boron neutron capture therapy of high grade gliomas and recurrent head and neck cancer / R.F. Barth, M. Graca, H. Vicente, O.K. Harling, W.S. Kiger III, K.J. Riley, P.J. Binns, F.M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato, Sh Kawabata // Radiat. Oncol. — 2012. — V. 7. — P. 146.

¹¹ Kageji T. Optimal timing of neutron irradiation for boron neutron capture therapy after intravenous infusion of sodium borocaptate in patients with glioblastoma / T. Kageji, S. Nagahiro, K. Kitamura, Y. Nakagawa, H. Hatanaka, D. Haritz, F. Grochulla, K. Haselsberger, D. Gabel // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. — 2001. — V.51. — P. 120.

Установлено, что взаимодействие анионов $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии кислот с тиоэфирами, тиомочевинами и тиоамидами приводят к замещению атома водорода в экваториальном положении.

Созданы новые методы получения сульфанильного производного *клозо*-декаборатного аниона, позволяющие с высокими выходами получать целевое соединение: одностадийный метод на основе реакции аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с 2-имидазолидинтионом и двухстадийный метод, основанный на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с тетраметилтиомочевинной или тиодиметилформамидом и последующим восстановлением гидразином.

При изучении реакционной способности аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ установлено, что в случае взаимодействия с первичными алкилгалогенидами происходит образование ди-S,S-замещенных сульфониевых производных состава $[B_{10}H_9SR_2]^-$, в то время как при взаимодействии с вторичными и третичными алкилгалогенидами образуются моно-S-замещенные тиоэфиры состава $[B_{10}H_9SR]^{2-}$.

Было обнаружено, что при взаимодействии сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона с йодалканами во время реакции происходит частичное йодирование кластерного остова, не имеющее ярко выраженного селективного характера, в то время как подобные побочные процессы не наблюдаются в случае с хлор- и бромалканами.

Сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SR_2]^-$ обладают высокой химической стабильностью, что, видимо, связано с сильными электронодонорными свойствами *клозо*-декаборатного аниона. Большинство производных данного типа устойчивы к щелочному и кислотному гидролизу по связям B-S и C-S.

При взаимодействии аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот образуются сложные тиоэфиры сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона соответствующей кислоты $[B_{10}H_9SC(O)R]^{2-}$. Устойчивость к щелочному и кислотному гидролизу данного типа соединений сильно зависит

от заместителя R: при увеличении его акцепторных свойств устойчивость данных соединений значительно падает.

Практическая значимость. Разработаны методы синтеза различных синтонов, которые в дальнейшем можно использовать для получения различных типов неорганических и бионеорганических систем, в том числе новые подходы к получению производных *клозо*-декаборатного аниона со связью B-S, в частности методы получения сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона, позволяющие с высокими выходами получать целевой продукт.

Созданы методы синтеза хелатирующих лигандов для получения координационных соединений с различными классами центральных атомов на основе реакций получения сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с различными функциональными группами, такими как аллильная, амидная, гидроксильная, карбоксильная, карбонильная и др.

Созданы компоненты катионообменных мембран на ионы лития и уранила, на основе сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона состава $Cs[B_{10}H_9SR_2]$ с длинными неполярными органическими радикалами ($R = -C_{12}H_{25}, -C_{16}H_{33}, -C_{18}H_{37}$).

На защиту выносятся следующие положения:

-методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона с мочевидами и тиоамидами;

-разработка новых подходов к получению сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона;

-разработка методов получения сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;

-изучение стабильности сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;

-разработка методов получения компонентов для катионообменных мембран на ионы лития и уранила.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, а также участии в постановке основных задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Разработка общих стратегий к получению серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона со связью B-S выполнены совместно с д.х.н., академиком РАН, профессором Кузнецовым Н.Т. (ИОНХ РАН) и д.х.н., чл-корр. РАН, профессором Жижиным К.Ю. (ИОНХ РАН). Синтез производных тиофана общего вида $B_{10}H_{10-n}(S(CH_2)_4)_n]^{(2-n)-}$, $n=1,2$ выполнен совместно с к.х.н. Матвеевым Е.Ю. (МИРЭА). Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с к.х.н. Поляковой И.Н. (ИОНХ РАН). Эксперименты ЯМР выполнены к.ф.-м.н. Приваловым В.И. (ИОНХ РАН), Разгоняевой Г.А. (ИОНХ РАН) и Ничуговским А.И. (МИРЭА). Элементный анализ и ESI-масс-спектрометрические эксперименты выполнены к.х.н. Ретивовым В.М. (ИРЕА). Мембраны на основе сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона разрабатывались и тестировались д.х.н. Копытиным А.В. (ИОНХ РАН).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 2014; VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2015», Москва, 2015; VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2016; VIII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 2016; 7th European Conferences on Boron Chemistry, Суздаль, Россия; XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists, Москва, 2016; VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2017; 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Нижний Новгород, 2017; V Международная конференция «Химия и химическая технология», Ереван, 2017.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 4 статьях и 14 тезисах докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 125 страниц и включает 66 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Глава содержит анализ и обобщение литературных данных по темам: «Строение *клозо*-бороводородных анионов», «Процессы замещения в *клозо*-декаборатном анионе» и «Методы получения бороводородов со связью В-S», «Методы модификации серосодержащих производных *клозо*-боратов», «Реакции комплексообразования». В заключении к литературному обзору проводится обоснование целей и задач диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе приводятся основные методы получения и очистки исходных реагентов и соединений, физико-химические методы анализа, использованные для полученных соединений. Описаны методы получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, его сульфониевых производных и сложных тиоэфиров.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000»¹². ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ–08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию.

¹² Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН

3 Обсуждение результатов

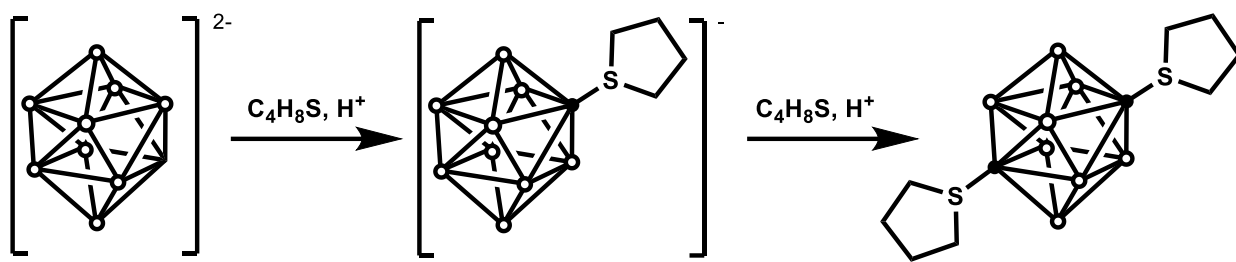
Главной задачей исследования являлась разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона с целью получения соединений, содержащих связь бор-сера. Для этого было необходимо оптимизировать известные подходы к получению серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона, а также разработать новые способы их синтеза в препаративных количествах. Для полученных соединений были изучены реакции нуклеофильного замещения в присутствии протонных кислот или с использованием ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с диметилтиоформамидом, N,N'-дифенилтиомочевинной, 2-имидазолидинтионом и тетраметилтиомочевинной. Разработаны новые методы получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона. Изучены реакции взаимодействия аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с различными классами алкил- и ацетилгалогенидов. Исследована гидролитическая стабильность полученных производных.

3.1 Методы получения производных со связью B-S

Нами были предложены новые и оптимизированы существующие методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тетрагидротиофеном, тиомочевинами и диметилтиоформамидом.

3.1.1 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тетрагидротиофеном

Взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона в присутствии двух эквивалентов кислоты Льюиса и ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с тиоэфирами приводит к замещению гидрид-иона экваториального пояса и присоединению тиоэфира к кластерному остову с образованием связи B-S. Данная реакция, как и в случае с простыми эфирами, протекает дальше и при увеличении количества кислоты Льюиса приводит к образованию 2,7(8) замещенного производного:



3.1.2 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тиокарбонильными соединениями и методы получения сульфанил-к closo-декаборатного аниона

В отличие от предложенного в работе Комура¹³ метода получения производного *к closo*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^{-}$ взаимодействие аниона $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ с тетраметилтиомочевинной протекает без применения электрофильных индукторов при нагревании за два часа практически количественно. В тоже время взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тиодиметилформамидом в тех же условиях протекает примерно на 70% и в качестве побочного продукта образуется анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Вероятно, это связано с тем, что реакция с участием тетраметилтиомочевина протекает при спекании, что исключает возможность протонирования нуклеофила. При этом взаимодействие с диметилтиоформамидом проходит в жидкой фазе и сопровождается частичным протонированием реагента, что приводит к превращению аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ в *к closo*-декаборатный анион. Добавление к реакционной смеси дополнительно двух эквивалентов безводной трифторуксусной кислоты позволяет провести реакцию до конца с образованием аниона $[2-B_{10}H_9SCH(NMe_2)]^{-}$.

При проведении таких реакций в ¹¹B-ЯМР спектрах пропадает характерный для аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ сигнал атома бора одной из апикальных вершин при 26.5 м.д. (рис. 30). В спектре присутствуют три сигнала от апикальных вершин (один сигнал от 2-х атомов бора аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при 0.5 м.д. и два от неэквивалентных вершин аниона $[2-B_{10}H_9SCH(NMe_2)]^{-}$ при 1.5 м.д. и -1.6 м.д. соответственно).

¹³ Komura M. Regioselective Synthesis of $[1-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$ and $[2-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$: Potential Agents for Boron-Neutron Capture Therapy of Brain Tumours / M. Komura, H. Nakai and M. Shiro // J. Chem. Soc. Dalton trans. — 1987. — P. 1953-1956;

Сигнал от *apco*-атома бора находится при -16.2 м.д., а сигналы от экваториальных атомов бора замещенного производного и *клозо*-декаборатного аниона частично сливаются.

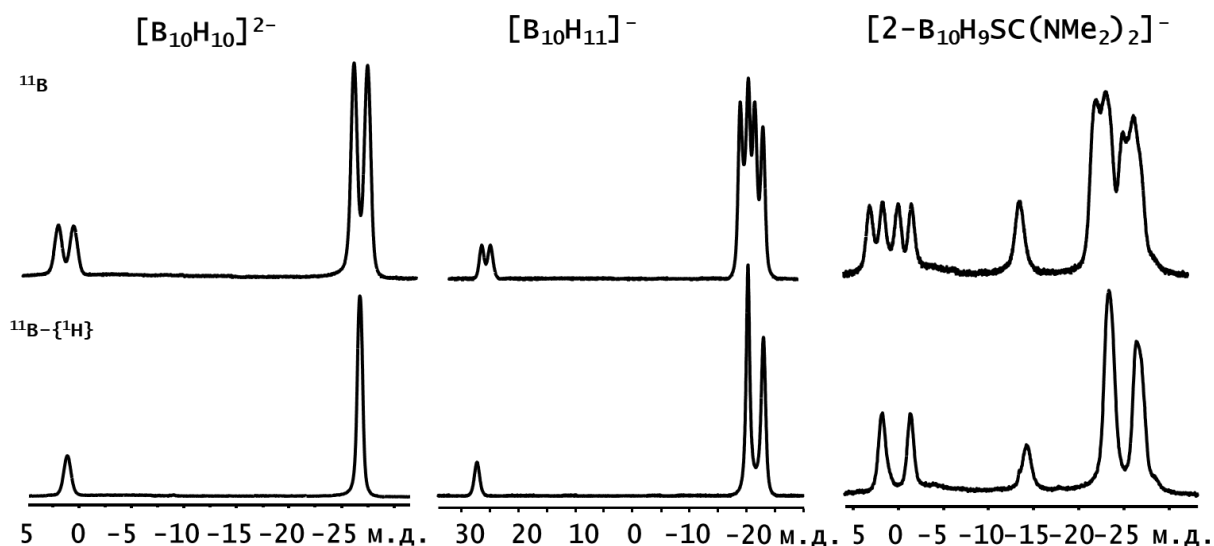


Рис. 1. ^{11}B ЯМР спектры анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]^{-}$ без подавления (сверху) и с подавлением (снизу) спин-спинового взаимодействия атомов В-Н.

Несколько иначе протекают реакции *клозо*-декаборатного аниона с $\text{N,N}'$ -дизамещенными тиомочевинами: так, в конечном счете они приводят не к ожидаемому продукту, в котором в качестве заместителя выступает $\text{N,N}'$ -замещенная тиомочевина, а к сульфанильному производному $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$.

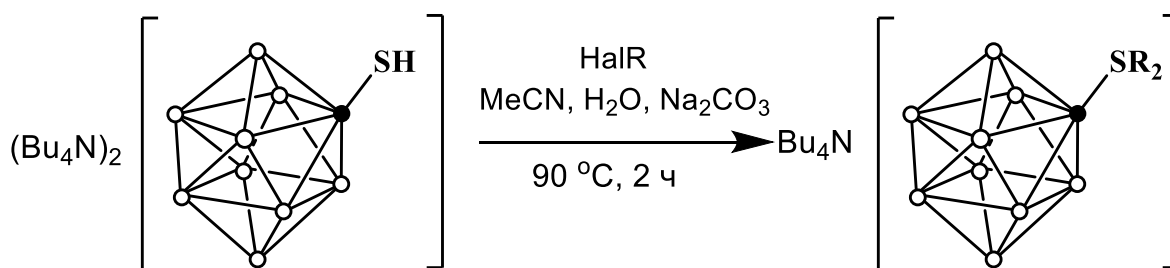
В реакции $\text{N,N}'$ -этилентиомочевины с одним эквивалентом $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ в дихлорметане образуется анион $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ примерно с 50% выходом. Прибавление 2-х эквивалентов трифторуксусной кислоты приводит к полному превращению в сульфанильное производное. По-видимому, изначально образующееся производное $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{-}$ быстро подвергается дальнейшим превращениям в присутствии катионов H^+ , в качестве которого может выступать как сам анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^{-}$, так и кислота Бренстеда. Донируя протон, ундекагидро-*клозо*-декаборатный анион превращается в *клозо*-декаборатный анион и частично выводится из сферы основной реакции. Возможно именно поэтому выход реакции не превышает 50%. Добавление в

систему протонной кислоты, такой как трифторуксусная, позволяет избежать участия аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ в реакции гидролиза и значительно повышает выход.

Реакции *клозо*-декаборатного аниона с N,N' -дифенилтиомочевинной протекают в растворах по тому же пути, но, вероятно, производное с заместителем данной тиомочевинной более устойчиво, чем в вышеописанном случае и его удается выделить.

3.1.3 Реакции алкилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

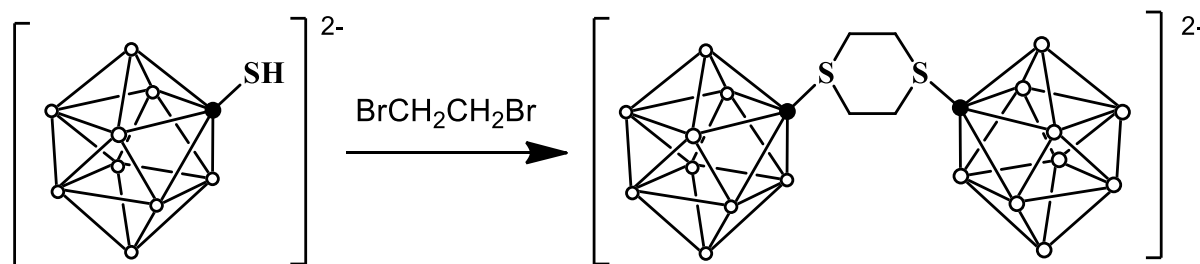
Реакции алкилирования аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ первичными бром- и хлоралканами в соотношении 1:1 приводят к образованию смеси *S*-моно- и *S*-дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. Подобрать условия для селективного получения моно-*S*-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона не удалось. В тоже время в присутствии более чем 2-х кратного избытка первичного галогеналкана реакция протекает с образованием дизамещенного производного с высокими выходами:



Hal = Br, Cl

R = $-CH_2COOEt$, $-CH_2CHCH_2$, $-Bu$, CH_2CH_2Br , $-CH_2Ph$, и др.

Интересной особенностью в реакция данного типа является взаимодействие аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с 1,2-дибромэтаном. В этом случае происходит «сшивки» двух кластерных анионов с образованием дитиоксаниевого производного:

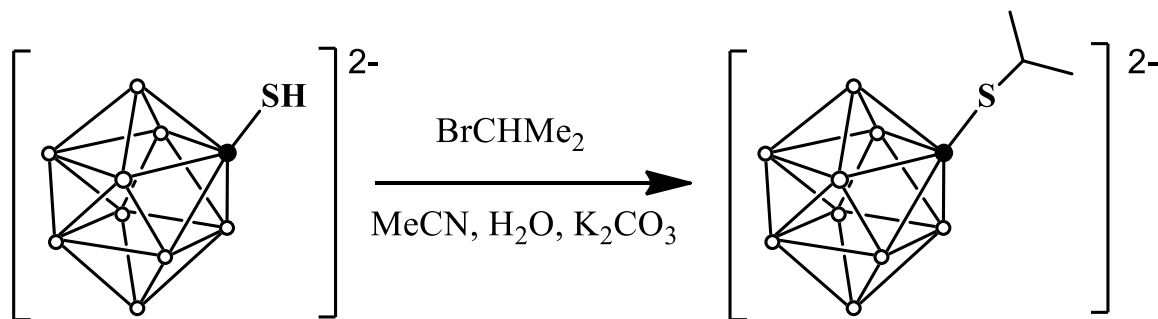


В 1H ЯМР спектрах сульфониевых производных-*клозо*-декаборатного аниона наблюдаются следующие особенности (на примере 1H ЯМР спектра

соединения $[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]^{2-}$: в спектре от двух протонов α -метиленовой группы присутствуют два дублета при 3.80 м.д и 3.66 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J=15.96$ Гц. Вторая метиленовая группа образует квартет дублетов при 4.23 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $J_1=7.15$ Гц и $J_2=1.28$ Гц. Метильная группа образует триплет с химическим сдвигом 1.30 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия $J=7.15$ Гц.

Реакции алкилирования аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ йодацетамидом идут в более мягких условиях (комнатная температура), но при этом протекают нежелательные побочные реакции йодирования борного кластера, что подтверждается сигналами в ^{11}B ЯМР-спектрах полученных смесей. Эти реакции, по-видимому, протекают по радикальному механизму, что связано с легкостью гомолитического разрыва связи I-C. При этом данные изменения никак не отражаются в ЯМР-спектрах на ядрах ^1H и ^{13}C . Полная светоизоляция реакционной системы не позволяет полностью избежать данных процессов. Однако, введение в систему антиоксидантов, таких как гидрохинон или аскорбиновая кислота, позволили существенно снизить количество побочных продуктов.

Взаимодействие сульфанил-клого-декаборатного аниона с изопропилбромидом приводит к образованию моно-S-замещенного производного $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCHMe}_2]^{2-}$:

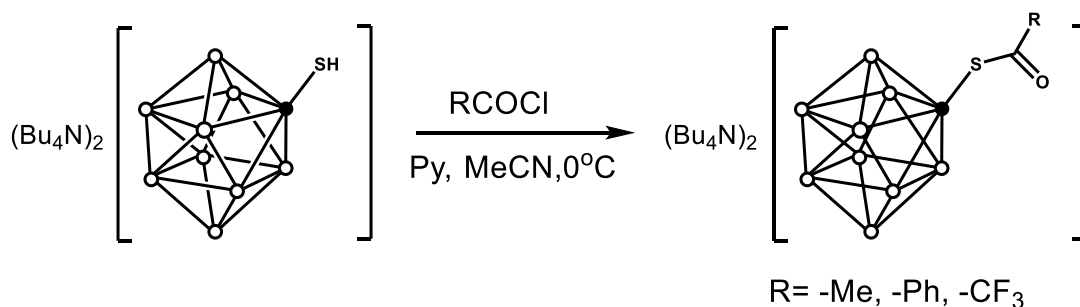


Невозможность введения второго заместителя в этом случае можно объяснить стерическими эффектами, в виду большего объема вторичных алкильных групп.

Сульфониевые производные $[B_{10}H_9SR_2]^-$ обладают очень высокой устойчивостью к действию кислот и оснований. Так, щелочной и кислотный гидролиз аниона $[B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ при большом избытке кислоты или основания приводит лишь к гидролизу по группе сложного эфира до аниона $[B_{10}H_9S(CH_2COO)_2]^{3-}$, совершенно не затрагивая сульфониевую группу, что говорит об очень высокой устойчивости производных *клозо*-декаборатного аниона данного типа.

3.1.4 Реакции ацилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

Реакции ацилирования аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ протекают как с ангидридами, так и с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии основания (пиридина или триэтиламина):



Нами была исследована гидролитическая стабильность натриевых солей сложных тиоэфиров аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ уксусной, бензойной и трифторуксусной кислот $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$, $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$ и $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$ в водных растворах при pH = 2, 3.5, 5, 6.5, 8, 9.5, 11 и 12.5. За процессом гидролиза следили по данным ^{11}B ЯМР, контролируя время полураспада тиоэфира по аналогии с работой ¹⁴.

Все тиоэфиры показали наибольшую устойчивость при pH=5, со временем полураспада 17 ч для $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$, 168 часов для $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$ и 600 часов для $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$ (табл. 1), что хорошо согласуется с данными, полученными Габелем¹⁴ для аниона $[B_{12}H_{11}SCOCH_3]^{2-}$.

¹⁴ Gabel D. Synthesis of SAlkyl and SAcyI Derivatives of Mercaptoundecahydrododecaborate, a Possible Boron Carrier for Neutron Capture Therapy / D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Roesler, H. Ketz // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 2276.

Таблица 1. Время полураспада анионов $[2-B_{10}H_9SC(O)CF_3]^{2-}$, $[2-B_{10}H_9SC(O)Ph]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9SC(O)CH_3]^{2-}$ в водных растворах в зависимости от pH.

pH	Время полураспада аниона, ч		
	$[B_{10}H_9SCOF_3]^{2-}$	$[B_{10}H_9SCOPh]^{2-}$	$[B_{10}H_9SCOMe]^{2-}$
2	8	100	240
3.5	12	150	480
5	17	168	600
6.5	12	150	480
8	8	110	360
9.5	5	48	168
11	3	18	72
12.5	0	0.5	1

3.2 Данные рентгеноструктурного анализа

По данным РСА монокристаллов полученных нами соединений длина связей B-S лежит в диапазоне 1.867-1.910 Å. Эти значения очень близки к длинам связей B-S в различных замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона (1.828-1.913 Å) и *клозо*-додекаборатного аниона (1.872-1.924 Å), опубликованных в литературе соединений.

Анализ длин связей B-S в полученных соединениях и соединениях, опубликованных в литературе, показывает, что нет четкой градации между длинами связей в сульфониевых и сульфидных группах. Сравнение же между производными анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ показывает, что в целом связи B-S в *клозо*-декаборатных анионах короче, чем в *клозо*-додекаборатных анионах, что хорошо согласуется с данными о том, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обладает большими электронодонорными свойствами, чем анион $[B_{12}H_{12}]^{2-15}$.

3.3 Супрамолекулярные системы с ионной проводимостью на основе



Синтезированные соединения состава $CsB_{10}H_9S(C_nH_{2n+1})_2$ нашли практическое применение при разработке новых мембранных систем для

¹⁵ Sivaev I.B. On relative electronic effects of polyhedral boron hydrides / I.B.Sivaev, A.V.Prikaznov, S.A.Anyfrieve // J. Organomet. Chem. — 2013. — V. 747. — P. 254.

ионоселективных сенсоров (ионоселективных электродов). Наличие в составе таких молекул полярного фрагмента (кластер бора) и длинноцепного алкильного заместителя при атоме серы, обеспечивающего хорошую смешиваемость таких производных с полимерной основой с одновременным введением групп, отвечающих за ионную проводимость, позволило нам создать новые супрамолекулярные системы с ионной избирательностью по отношению к уранил–иону и иону лития. Было сделано предположение, что по аналогии с катионообменными мембранами на основе солей тетрафенилбората и их аналогов синтезированные соединения будут обладать катионообменными свойствами за счет диссоциации солей $CsB_{10}H_9S(C_nH_{2n+1})_2$ в органических растворителях которые не смешиваются с водой. На основе полученных таким образом жидких ионитов были изготовлены полимерные мембраны. В качестве растворителя пластификатора использовали трис(2-этилгексил)фосфат. Изготовленные ионоселективные электроды были исследованы с точки зрения их основных электроаналитических характеристик.

На рис. 2 представлена зависимость потенциала Li^+ -селективного электрода в растворах сульфата лития. Разработанный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне $pLi^+ = 2 - 4$, при этом предел обнаружения ионов лития составил $C_{Li^+} = 2.1 \cdot 10^{-5}$ М (0.147 мг/л). Измеренные коэффициенты селективности приведены в таблице 7 и рис 64. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал относительно высокую избирательность по отношению к ионам лития в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов и может быть рекомендован к применению для анализа водных растворов на содержание Li^+ .

Таблица 2. Измеренные коэффициенты селективности Li^+ -селективного электрода.

Анион	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$K_{сел}$	$2.56 \cdot 10^{-2}$	$4.74 \cdot 10^{-2}$	$2.58 \cdot 10^{-2}$	$9.78 \cdot 10^{-2}$	$2.86 \cdot 10^{-2}$	$9.55 \cdot 10^{-5}$

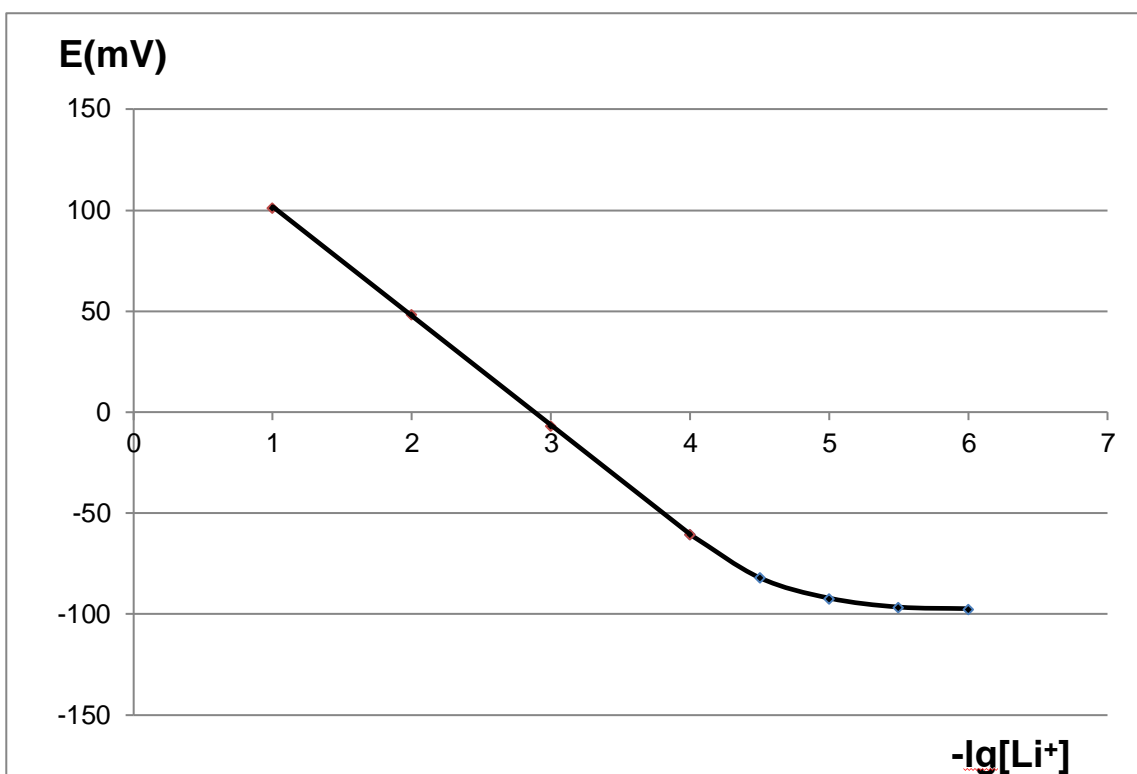


Рис. 2. Мембрана ионоселективного электрода для определения катиона лития

На рис. 3 представлена зависимость потенциала UO_2^{2+} -селективного электрода в растворах ацетата уранила. Разработанный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне $p\text{UO}_2^{2+} = 2 - 6$, при этом предел обнаружения ионов лития составил $C_{\text{UO}_2^{2+}} = 1.6 \times 10^{-7}$ М. Измеренные коэффициенты селективности приведены в табл. 8 и рис 65. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал очень высокую избирательность по отношению к ионам уранила в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов.

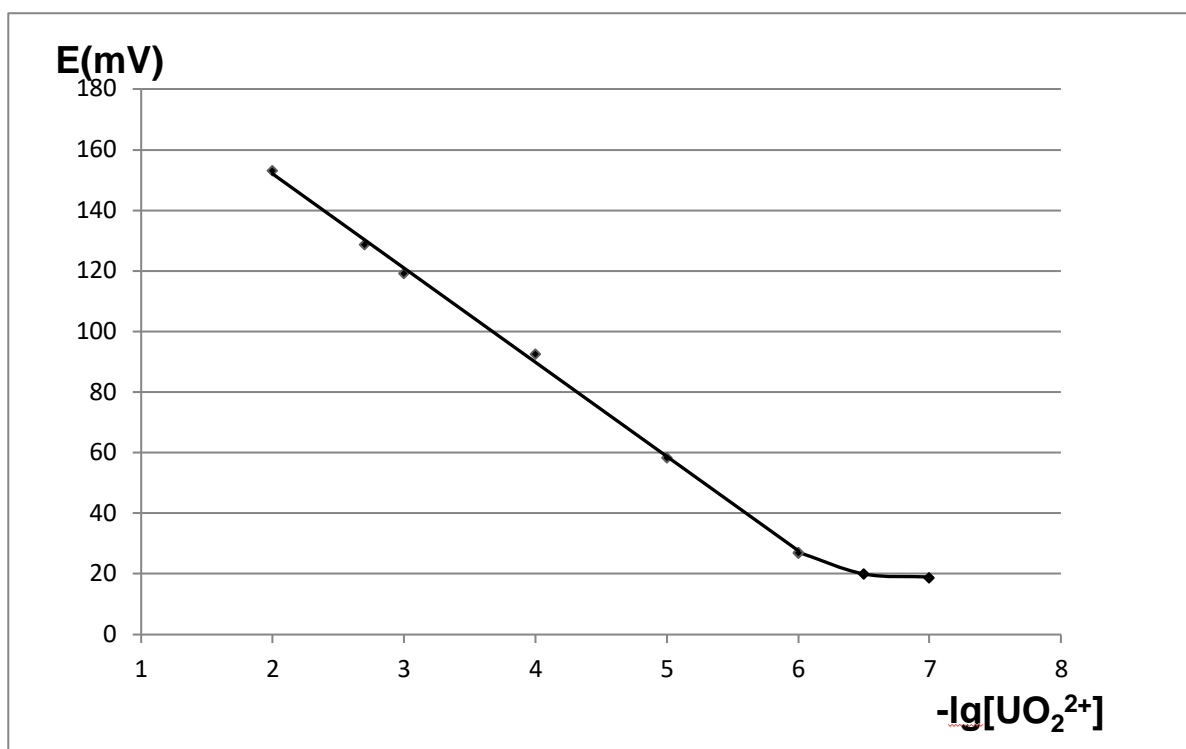


Рис. 2. Мембрана ионоселективного электрода для определения уранил-катиона

Таблица 3. Измеренные коэффициенты селективности UO_2^{2+} -селективного электрода.

Анион	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$K_{\text{сел}}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Из анализа данных по селективности, следует отметить anomальное поведение предложенной супрамолекулярной системы, нарушение ряда Гофмейстера [97]. Следуя этому ряду, селективность по отношению к уранил-катиону должна быть значительно ниже, чем к щелочным металлам, таким как Cs^+ или Rb^+ . Однако из значений коэффициентов селективности следует, что даже 10^4 – кратные избытки основных ионов щелочных и щелочноземельных металлов не оказывают существенного влияния на потенциал мембраны. Ряд селективности в нашем случае выглядит следующим образом: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Разработанный электрод после дополнительных исследований может быть рекомендован для анализа водных растворов сложного солевого состава, содержащих уранил-катионы.

ВЫВОДЫ

- 1) Предложены и реализованы новые подходы к получению соединений *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера. В основе методов лежат реакции нуклеофильного замещения в анионах $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, протекающие при содействии кислот Бренстеда, и $[B_{10}H_{11}]^-$. Изучены особенности взаимодействия солей этих анионов с тиоэфирами, тиоамидами и тиомочевинами. Показано, что реакции с данными классами органических соединений, как правило, приводят к замещению атома водорода на серосодержащий нуклеофил. По данным методикам получены замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона: $[2-B_{10}H_9SC_4H_8]^-$, $[2,7-B_{10}H_9SC_4H_8]$, $[2-B_{10}H_9SC(N(CH_3)_2)_2]^-$, $[2-B_{10}H_9SC(NH(C_6H_5))_2]^-$, $[2-B_{10}H_9SCH(N(CH_3)_2)]^-$.
- 2) Разработаны два новых подхода к получению сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона: первый основан на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с *N,N'*-этилентиомочевинной в присутствии трифторуксусной кислоты, второй – на восстановлении производных $[2-B_{10}H_9SC(N(CH_3)_2)_2]^-$ и $[2-B_{10}H_9SCH(N(CH_3)_2)]^-$ гидразином в водно-спиртовом растворе. Данные методы характеризуются высокими выходами, существенно превышающими описанные в литературе.
- 3) Показано, что в реакциях первичных галогеналканов с анионом $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ образуются сульфониевые соли *клозо*-декаборатного аниона состава $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$ ($R=-n-C_4H_9$, $-n-C_8H_{17}$, $-n-C_{12}H_{25}$, $-n-C_{18}H_{37}$, $-CH_2CHCH_2$, $-CH_2CCH$, $-CH_2Ph$, $-CH_2(4-PhNO_2)$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CN$, $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2COOEt$), в то время как при взаимодействии с изопропилбромидом образуется монозамещенное производное $[2-B_{10}H_9SCHMe_2]^{2-}$. Полученные сульфониевые производные устойчивы к действию различных нуклеофилов, а также щелочному и кислотному гидролизу в очень широком диапазоне

концентраций кислот и оснований. Данный факт позволяет проводить дальнейшую модификацию органического заместителя. Так, гидролизом аниона $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ было получено производное $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2]^-$.

- 4) Взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию тиоэфиров состава $[2-B_{10}H_9SCOR]^{2-}$ (где R=Me, Ph, CF₃). Была изучена устойчивость данных анионов к щелочному и кислотному гидролизу в водных растворах. Все тиоэфиры показали наибольшую устойчивость при pH=5, со временем полураспада 17 ч для $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$, 168 часов для $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$ и 600 часов для $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$.
- 5) Разработаны и протестированы Li⁺ и UO₂²⁺ - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль Cs[2-B₁₀H₉S(C₁₈H₃₇)₂]. Диапазоны линейности для литий и уранил - селективных электродов составляют 10⁻² – 10⁻⁴ и 10⁻² – 10⁻⁶ М, вычисленные пределы обнаружения 2.1×10⁻⁵ и 1.6×10⁻⁷, соответственно.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

- 1) **Кубасов А.С.** Новый метод получения сульфанилпроизводного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ / А.С. Кубасов, Е.Ю. Матвеев, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. — 2015. — Т. 60. — №2. — С. 238–242;
- 2) Матвеев Е.Ю. Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с нуклеофилами в присутствии галогенидов элементов IIIA и IVB групп / Е.Ю. Матвеев, **А.С. Кубасов**, Г.А. Разгоняева, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. — 2015.— Т. 60. — №7. С. 858–868;
- 3) **Kubasov A.S.** The method for synthesis of 2-sulfanyl closo-decaborate anion and its S-alkyl and S-acyl derivatives / A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, and N.T. Kuznetsov // J. Organomet. Chem. — 2017. — V. 828. — P. 106-115;
- 4) **Kubasov A.S.** Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-closo-decaborate anion $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ / A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I.

Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // *Inorganica Chimica Acta*. — 2018. — V. 477. — P. 277-283;

5) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый метод получения сульфанилпроизводного *клозо*-декаборатного аниона. XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Казань. — 2014. — С. 393;

6) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е. Ю., Полякова И. Н., Жижин К. Ю., Кузнецов Н. Т. Синтез и реакционная способность производных *клозо*-декаборатного аниона с тиомочевинами и тиоамидами. Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2015». М.: Изд. МИТХТ. — 2015. — С. 95;

7) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Методы получения замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона со связью В-S. Сборник тезисов VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2016. — С.133;

8) Турышев Е.С., **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Методы направленной функционализации сульфанильного производного *клозо*-декаборатного аниона. Сборник тезисов VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2016. — С. 217;

9) И.Н. Полякова, А.С. **Кубасов, Е.Ю.** Матвеев, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Получение и кристаллическое строение солей 2-сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона и его s-замещенных производных. Программа и тезисы VIII Национальной кристаллохимической конференции. Суздаль. — 2016. — С. 199;

10) **A.S. Kubasov**, E.Yu. Matveev, I.N. Polyakova, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Methods of obtaining closo-decaborate anion sulfanyl derivative and its reactivity study. 7th European Conferences on Boron Chemistry Book of Abstracts. Suzdal, Russia. — 2016. — P. 117;

11) Turishev E.S., **Kubasov A.S.**, Matveev E.Y. Methods of directed functionalization of closo-decaborate anion sulfanyl derivative. High-Tech in Chemical Engineering – 2016: Abstracts of XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists, Moscow. — 2016. — P.197;

12) Анисимов А.А., Турышев Е.С., **Кубасов А.С.** Изучение стабильности алкильных и ацильных производных сульфозамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 4;

13) Короленко С.Е., **Кубасов А.С.**, Полякова И.Н., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез координационных соединений мягких кислот Ag(I), Pb(II) со слабокоординирующими лигандами – серосодержащими производными *клозо*-декаборатного

аниона. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 110;

14) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Изучение реакционной способности серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 120;

15) Турышев Е.С., **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Ди-(S,S)-замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона с карбонильными группами. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 203;

16) **A.S. Kubasov**, E.Yu. Matveev, O.S. Erofeeva, I. A. Efimenko, I.N. Polyakova, K.Yu.Zhizhin Coordination compounds of palladium(II) with sulfurcontaining substitute d derivatives of closo - decaborate anion. Book OF abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod. 2017. — P. 81;

17) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е. Ю, Полякова И.Н., Жижин К.Ю. Кузнецов Н.Т. Изучение реакционной способности сульфанильного производного *клозо* – декаборатного аниона [B₁₀H₉SH] Сборник материалов V Международной конференции «Химия и химическая технология», Армения, г. Ереван. 2017. С. 93;

18) Турышев Е.С., **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Карбонильные производные ди - (S,S) - замещенного сульфанил-*клозо* - декабората [2-B₁₀H₉SH]₂ - Сборник материалов V Международной конференции «Химия и химическая технология», Армения, г. Ереван. 2017. С. 159.